



TITLE:

メタノール部分酸化改質反応の安定化に及ぼすセラミックハニカムの熱流動効果

AUTHOR(S):

頼, 泰弘; 小亀, 秀行; 巽, 和也; 中部, 主敬

CITATION:

頼, 泰弘 ...[et al]. メタノール部分酸化改質反応の安定化に及ぼすセラミックハニカムの熱流動効果. 日本機械学会論文集B編 2012, 78(796): 2142-2152

ISSUE DATE:

2012-12

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/169702>

RIGHT:

© 2012 一般社団法人 日本機械学会; この論文は出版社版ではありません。引用の際には出版社版をご確認ご利用ください。; This is not the published version. Please cite only the published version.

メタノール部分酸化改質反応の 安定化に及ぼすセラミックハニカムの熱流動効果*

頼 泰弘^{*1}, 小亀 秀行^{*1}, 巽 和也^{*1,*2}, 中部 主敬^{*1,*2}

Thermal and Fluid Flow Effects of Ceramic Honeycomb on the Stabilization of Methanol Partial Oxidation Reaction

Yasuhiro RAI^{*1}, Hideyuki KOGAME, Kazuya TATSUMI and Kazuyoshi NAKABE

^{*1} Department of Mechanical Engineering and Science, Kyoto University
Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan

In this paper, non-catalytic partial oxidation reaction (fuel-rich combustion) of methanol was investigated experimentally when the reaction was stabilized in the vicinity of the ceramic honeycomb as a porous material inserted in the reactor. The experiment was conducted under various conditions of the gaseous mixture flow rates and velocity profiles. Temperature distributions of combusting gas and honeycomb surface were measured and the flame shapes were observed to evaluate the reforming characteristics and the reaction stability. Better stability and higher conversion rate were achieved in a wide turn down ratio range when the conical flame was formed. However, in the considerably smaller flow rate conditions, the flame attached to the honeycomb and the methanol conversion was deteriorated due to the heat loss effect of the honeycomb. In too much high flow rate conditions, on the other hand, the flame was stretched asymmetrically and the reaction became unstable. By introducing the mixture gas as a central jet in the reforming chamber, the stability of the flame was improved without deteriorating the reforming efficiency since the smaller velocity gradient in the near-wall surrounding region enhanced the flame stability.

Key Words : Methanol, Partial Oxidation Reaction, Porous Media, Flame, Hydrogen Energy, Flame Shape, Velocity Distribution

1. 諸 言

本研究ではこれまでに触媒を用いないメタノールの部分酸化改質反応について、その熱特性および改質性能を検討してきた⁽¹⁾⁽²⁾。部分酸化改質反応は燃料過濃条件で進行する燃焼反応であるため反応率と安定性が低下することから、円筒型の改質器内に多孔体であるセラミックハニカムを挿入し、その下流直後での反応の保持を図った。これは反応領域の上流に高い熱伝導率を持つ多孔体を配置することで、反応領域から未燃領域への伝導伝熱の強化および多孔体内部での固相間ふく射伝熱による内部再循環の実現を期待したことによる⁽³⁾⁽⁴⁾。その結果、混合気の予熱が促進され、通常の燃焼器では反応を保持し得ない範囲を含む幅広い出力条件において反応が安定化し、高当量比条件においても高い反応率が実現できた。さらに、反応領域を多孔体で挟み込むことによって、多孔体間でのふく射伝熱によるエネルギー再循環が実現でき、より高い反応率が実現できることを示した。

多孔体の燃焼器への適用は、この他にも燃焼の高効率化、低 NO_x 化、高出力化、高ターンドアウン比化、燃焼の安定性向上等^{(5)~(7)}を期待できるが、多孔体と火炎の相互作用が燃焼器内部の温度場や反応場を決定するため、反応の安定性や性能が火炎位置に大きく影響される⁽⁸⁾⁽⁹⁾。火炎位置を決定する要因は、反応領域における速度分布、混合気の予熱温度、多孔体内の固相間ふく射伝熱および熱伝導などが挙げられ、希薄燃焼の場合ではこれらにつ

* 原稿受付 2012 年 9 月 10 日

^{*1} 正員, 京都大学工学研究科 機械理工学専攻 (〒 606-8501 京都市左京区吉田本町)

^{*2} 京都大学工学研究科 高等研究院 流体理工学研究部門 (〒 615-8530 京都市西京区京都大学桂)

Email: rai.yasuhiro.47x@st.kyoto-u.ac.jp

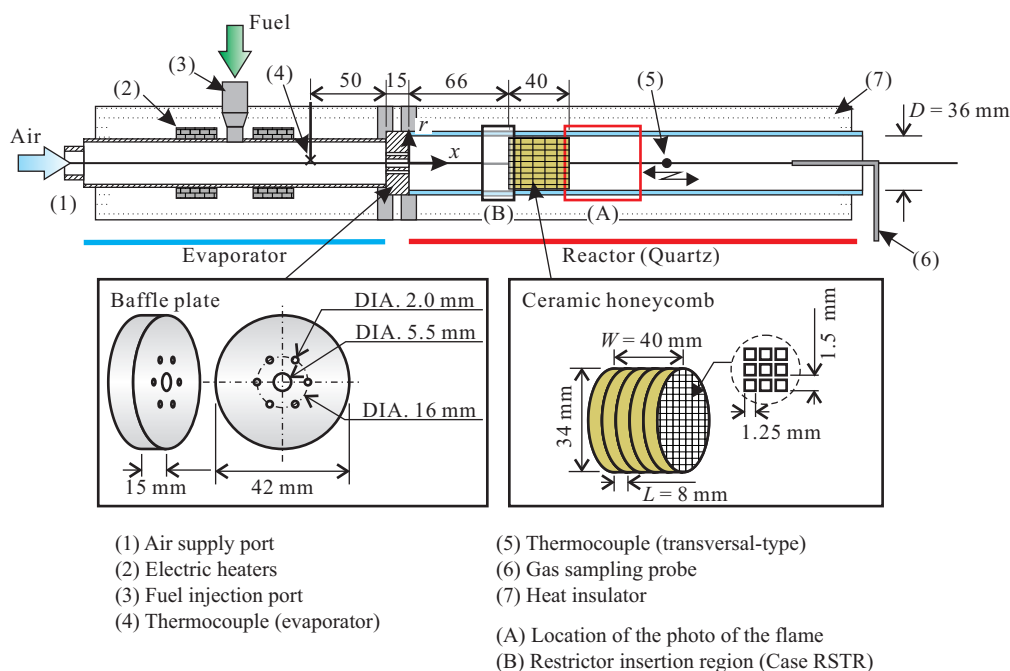


Fig. 1 Schematic of the compact non-catalytic fuel reformer.

いて数多くの研究がされてきた．例えば，吉澤⁽¹⁰⁾や花村⁽¹¹⁾は燃焼反応が多孔体内で進行する場合の火炎の定常・非定常挙動およびエネルギーバランスを数値解析により明らかにし，反応の定在化する位置が多孔体の内部である場合と下流端である場合とで火炎温度が大きく異なることを示した．また，Min と Shin⁽¹²⁾は多孔体を挿入した場合，火炎が定在化する位置を実験および数値計算により検討し，ふく射および熱伝導によるエネルギー再循環が，火炎の安定性や燃焼速度に及ぼす影響を明らかにした．また，一般の燃焼器では逆火するような低流量条件においても，多孔体の存在によって安定した火炎が定在化することを示した．

一方，本研究のような過濃燃焼の場合でも，エネルギー再循環によって可燃限界を超えた高当量比について反応が維持できることが報告されている．Al-Hamamre ら⁽¹³⁾は発泡セラミックを用いた燃焼器内での灯油の過濃予混合火炎の安定化位置，すす生成限界，燃焼ガス組成について検討を行った．板谷⁽¹⁴⁾はメタン過濃予混合火炎の安定化に関して，多孔体の固相表面からのふく射損失によって火炎の多孔体内部への逆火が防止されることで燃焼速度が予混合気の平均流速よりも大きい場合においても火炎が多孔体の下流に保持できることを示した．さらに，Pedersen-Mjaanes ら⁽¹⁵⁾はメタノール，メタン，オクタンなど様々な燃料の無触媒部分酸化反応を複数の空隙率を持つ多孔体の組み合わせられた燃焼器内で進行させることで，高濃度の水素生成が可能であることを報告している．しかしながら，部分酸化改質反応において多孔体を含む反応容器内の流動と伝熱機構を明らかにし，反応特性との関係を詳細に検討した文献はほとんど見当たらない．

そこで本報ではメタノールの無触媒部分酸化改質反応について，多孔体の一種であるセラミックハニカムの下流端に反応領域を安定化させて，その反応位置，形状，および反応特性に及ぼす要因を伝熱工学的観点から検討することとし，多孔体を小型改質器に適用した場合の設計指針に反映させることを目的とした．実験では当量比，流量，多孔体下流の速度分布を変化させて反応容器内のガスおよび多孔体表面の温度分布，火炎形状，ガス組成を測定し，改質性能や安定性に対する影響についての考察を加えた．

2. 実験装置および実験条件

2-1 反応容器

図 1 に本研究で用いた改質器の概略図を示す．メタノール過濃予混合気の形成には反応管の上流側に設けた，長さ 200 mm，外径 34 mm，内径 28 mm のステンレス製気化管を用いた．気化管には電磁バルブを備えたインジェ

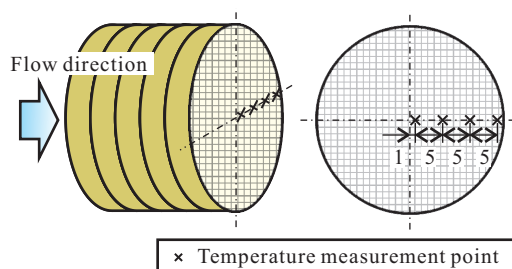


Fig. 2 Temperature measurement points of honeycomb surface.

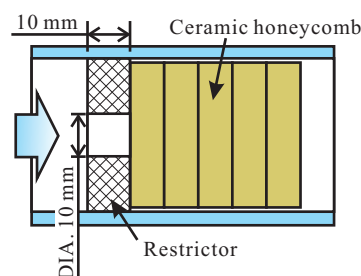


Fig. 3 Configuration of the restrictor (Case RSTR).

クタを介してメタノール噴霧，およびマスフローコントローラ（山武製；MQV0020）を通してドライヤによって除湿された実験室空気がそれぞれ必要量供給される．また，気化管内は電熱ヒータによって約 150°C に加熱されているため，空気と共に供給されたメタノール噴霧は瞬時に蒸発し，混合気を形成して反応管へと導入される．

反応管は長さ 300 mm，外径 42 mm，内径 $D = 36$ mm の石英ガラス管製であり，気化管とバッフル板を介して接続されている．バッフル板は同図中に示すような厚さ 15 mm のステンレス製円板であり，中心孔（内径 5.5 mm）とそれを取り囲む 6 つの周囲孔（内径 2 mm）が設けられている．これにより，メタノール蒸気と空気の混合を促進し，さらに気化管への逆火防止を図る．反応管内の座標系は，バッフル板下流端面の中心を原点とし，主流方向および半径方向にそれぞれ x 軸と r 軸をとる．反応管上流部 ($1.74 \leq x/D \leq 2.83$) には改質反応を安定化するために，同図中に示すような直径 34 mm，長さ 40 mm の円柱型のセラミックハニカムを挿入した．セラミックハニカムはコージライト製でメッシュ数は 300 cpi のものを利用した．また，各メッシュの水力直径は 1.25 mm，開口率は 69 % である．セラミックハニカムと石英ガラスの間はシリカテープによって密着させ，側流が生じないようにした．

反応管は非常に高温になるため，系外への放熱が改質反応に大きな影響を与える．そのため，反応管の周りには断熱材を厚さ約 40 mm で巻き付け，放熱を抑制した．ただし火災の直接写真撮影には必要箇所の断熱材を一部取り外すことで反応管内部を観察できるようにした．

2.2 測定系

本実験では改質器内部の熱流動を明らかにするために，管内ガス温度分布およびハニカム固相温度を測定した．管内の主流方向温度分布に関しては，素線径 0.1 mm の K 型裸熱電対を管中心軸上に張り渡し，測温部を管中心軸に沿って主流方向に移動させることで測定を行った．ただし，熱電対の測温部は触媒作用や劣化を抑えるためにシリカコーティングを施した．一方，ハニカム固相には図 2 に示すとおり半径方向 4 箇所に同種の熱電対の測温部を接着した．いずれの熱電対からの熱起電力も，デジタルデータロガー（キーエンス製，NR-1000）を使用して，周波数 1 Hz にて測定した．熱起電力の基準温度はデータロガーの内部補償による 0°C とし，K 型熱電対における測定精度は $\pm 1^{\circ}\text{C}$ であった．

改質ガスの採取のためのサンプリングプローブには外径 3 mm，内径 2 mm のステンレス管を用い，それを石英管下流部から挿入し，先端部が $x/D = 7.2$ の石英管中心部に位置するように固定した．改質ガス採取時には容量 1 L の真空捕集ビンをプローブに接続し，音速吸引によってガスを採取する．ただし，その際，流路途中に径 0.3 mm のノズルを設け，改質ガスを膨張させ温度低下させることで気相反応を停止する．さらにシリカゲル充填管によって未燃のメタノールと生成した水を除去した．採取した改質ガスは，ガスクロマトグラフ（島津製作所製，GC-8A）および無機ガス分析用カラム（信和化工製，SHINCARBON ST 8 m）を使用して， H_2 ， N_2 ， O_2 ， CO ， CO_2 の 5 成分を対象に成分分析を行った．

火災の直接写真撮影にはデジタルカメラを使用し，各条件に対してハニカムの下流端面から約 50 mm の領域（図 1 の枠線 (A) 内）について撮影した．撮影条件は，ISO 感度 800，絞り値 F8.0，露光時間 4 秒とした．

反応管内速度分布については改質実験用の石英ガラス管と同寸法のアクリルパイプを準備し，PIV システムを用いて非燃焼場にて測定した．作動流体として常温空気を用いて，PIV 計測用のトレーサ粒子としては DEHS

Table 1 Air and fuel flow rates ($\phi = 3.5$) and PIV conditions.

q_{load} [kW]	Q_{fuel} [mL(liq.)/min]	Q_{air} [L/min]	Ratio [-]	Air flow rate for PIV measurement [L/min]	U_m [m/s]	Re [-]
0.53	2.04	2.41	1	5.36	0.084	195
0.64	2.43	2.87	1.19	6.39	0.100	232
0.84	3.21	3.79	1.58	8.44	0.133	307
1.04	4.00	4.71	1.96	10.50	0.165	382
1.45	5.56	6.56	2.73	14.61	0.230	531
1.76	6.73	7.94	3.30	17.69	0.279	644
2.12	8.10	9.55	3.97	21.28	0.335	774

(Di-Ethyl-Hexyl-Sebacate, $\text{C}_{6}\text{H}_{50}\text{O}_4$) を用いた。DEHS の公称粒径は $1\ \mu\text{m}$ である。PIV システムは、ダブルパルス Nd:YAG レーザ、CCD カメラ、シンクロナイザから成り、光源として 2 倍高調波の Nd:YAG レーザ (532 nm) をシリンドリカルレンズを通してシート光とし、管中心軸を含む断面について測定した。撮影周波数 10 Hz にて取得した 500 組 1000 枚の画像を、PIV 解析ソフトウェア (TSI 製, Insight) に取り込み、FFT 相互相関法によって画像処理し、速度ベクトルを算出した。

2.3 実験条件

これまでの著者らの研究によって、セラミックハニカムを類似の寸法の反応管内に導入した場合、幅広い当量比 ϕ および出力条件に亘って安定した反応領域がハニカムの下流領域において形成でき、メタノール部分酸化改質反応は $\phi = 3.5$ の条件において水素生成の観点からより望ましい反応を起こすことが分かっている⁽¹⁾。そこで本報では予混合気の当量比 ϕ を 3.5 に固定し、反応領域とハニカムの熱的相互作用を考察する上で重要な因子となる反応領域の形成位置やその形状と安定性および改質性能の関係を観察するため、ハニカム下流領域において反応が安定化する混合気流量について実験を行った。

表 1 に各出力条件の燃料および空気の体積流量を示す。ここで、 q_{load} はメタノールの低位発熱量 LHV から計算した熱出力を、また Q_{fuel} および Q_{air} はそれぞれ、当量比 $\phi = 3.5$ の予混合気を形成するために気化管に供給する燃料および空気の流量を表し、最低出力条件 ($q_{\text{load}} = 0.53\ \text{kW}$) と比較した場合の流量比も示した。一方、PIV 実験では常温空気を作動流体として使用しているので、各出力におけるメタノール空気混合気の予熱温度 $150\ ^\circ\text{C}$ における体積流量を算定し、PIV 実験時の空気流量とした。同表中には PIV 実験における空気流量、断面平均流速 U_m および管径基準の Reynolds 数も併せて記載した。

一方、本実験では反応領域における速度分布が反応領域の形状やその安定性および改質性能に与える影響も検討するため、ハニカム出口における速度分布を様々に変化させた。その際、速度分布が平坦な場合、ポアズイコ流に比較的近い速度分布の場合、および管中心軸付近のみで噴流状の速度分布を持つ場合の 3 通りについて実験を行った。しかし、本実験系において、速度分布が平坦な場合とポアズイコ流に近い分布の場合、いずれの実験においても火炎形状や改質性能について顕著な違いが見られなかった。そのため、本報では平坦な速度分布の結果は割愛し、以下の 2 通りの速度分布についてのみ議論することとする。まず、バツフル板とハニカムの間に何も挿入せず、ハニカム出口において比較的ポアズイコ流れに近い速度分布を実現した場合を Case NRML と呼ぶ。この場合は既報⁽¹⁾⁽²⁾の系とも対応している。次に、図 1 の領域 (B) に図 3 のようなリストラクターを挿入する条件を Case RSTR と呼ぶ。この場合、リストラクターとしてハニカム入口部に直径 10 mm の中心孔を持つ厚さ 10 mm の円板を設置し、ハニカムへは噴流状に混合気を流入させた。

以上の条件について火炎の直接写真撮影、改質実験および PIV 実験を行い、ハニカム下流領域に改質反応が安定化された場合の、火炎位置および形状、改質性能、さらに反応の安定性について以下で議論する。

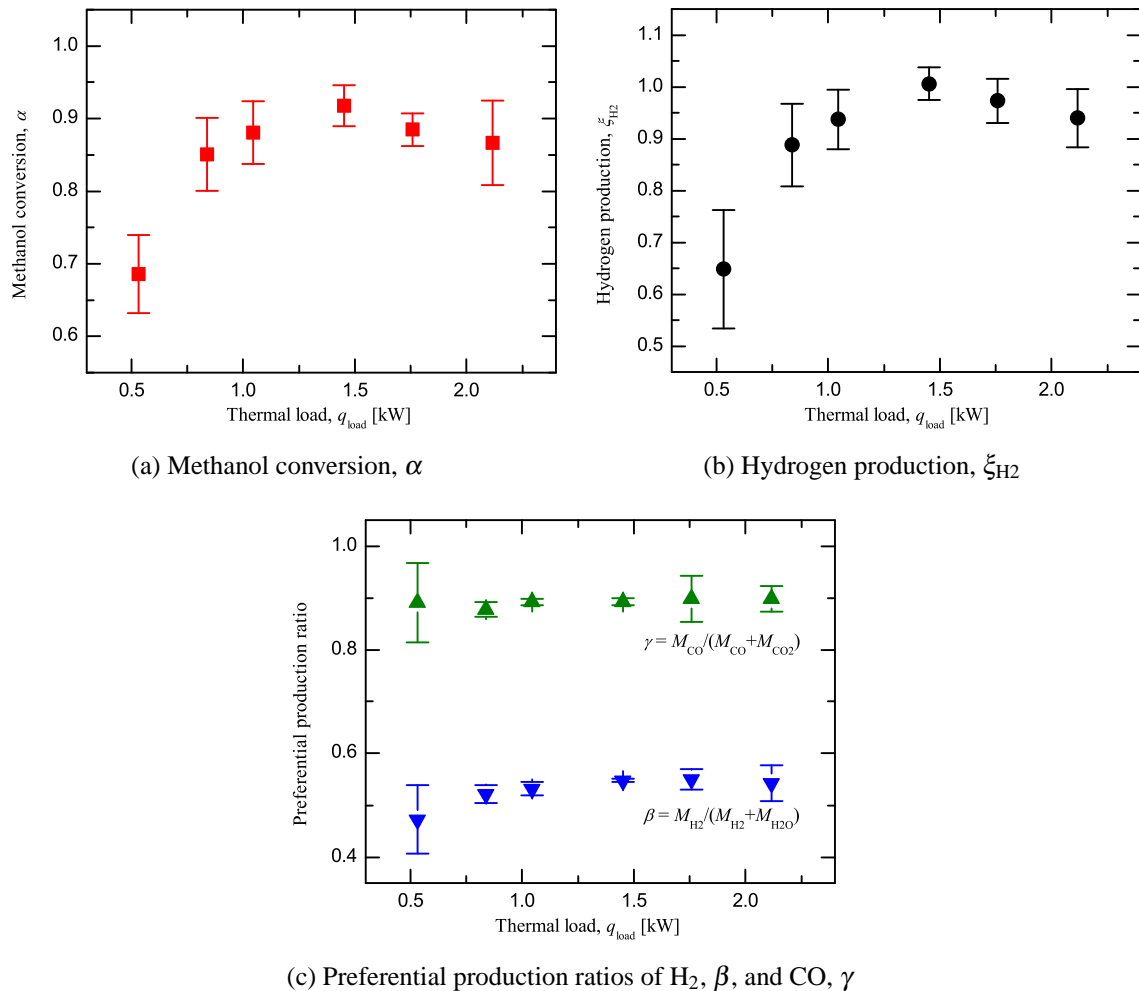


Fig. 4 Evaluation parameters of the reforming reaction (Case NRML, $\phi = 3.5$).

3. 結果および考察

3.1 改質性能 (Case NRML)

まず Case NRML について出力 q_{load} を変化させた実験を行い、改質ガス成分から改質性能を評価した結果を図 4 に示す。得られた各種成分濃度データから、以下の 4 つの性能評価パラメータを検討する： α はメタノール転換率であり、供給メタノールのうち改質反応によって消費された割合を表す。 ξ_{H_2} は水素生成率であり、供給メタノール 1mol 当たりの H_2 の生成量を表す。 β および γ は H_2 および CO の選択生成率を表す。図 4(a) を見ると、メタノール転換率 α は $q_{load} < 1$ kW の領域で単調増加し、それ以上の高出力条件では $\alpha = 0.9$ 程度で推移する。つまり、転換率が急減する出力があるという結果になった。この原因については後に詳説する。一方、図 4(c) を見ると、 H_2 および CO の選択生成率 β および γ については、出力に対してほとんど変化しない。これはメタノール部分酸化改質反応の反応速度が速いため、化学反応の特性時間に対して反応領域での滞留時間が十分に長く、反応が平衡状態に達していることに起因すると考えられる。つまり、改質ガスの組成は当量比一定の条件下では、出力に依らずほぼ一意に決まり、改質性能は α に大きく依存することが分かる。結果として本実験系では水素生成率 ξ_{H_2} は図 4(b) のとおり α と同様の傾向を示した。

3.2 火炎形状と反応位置 (Case NRML)

図 5 に、 $\phi = 3.5$ の各出力条件における火炎の直接写真を示す。写真上に、実線にて反応管とハニカムの位置および目視による火炎前縁の形状を示す。火炎形状については、図 5(a) のように、管中心部以外で火炎がハニカム出口に付着し、中心部において凸面形状をとる場合と、(b), (c) のように、管側壁近傍でハニカムに付着し円錐形

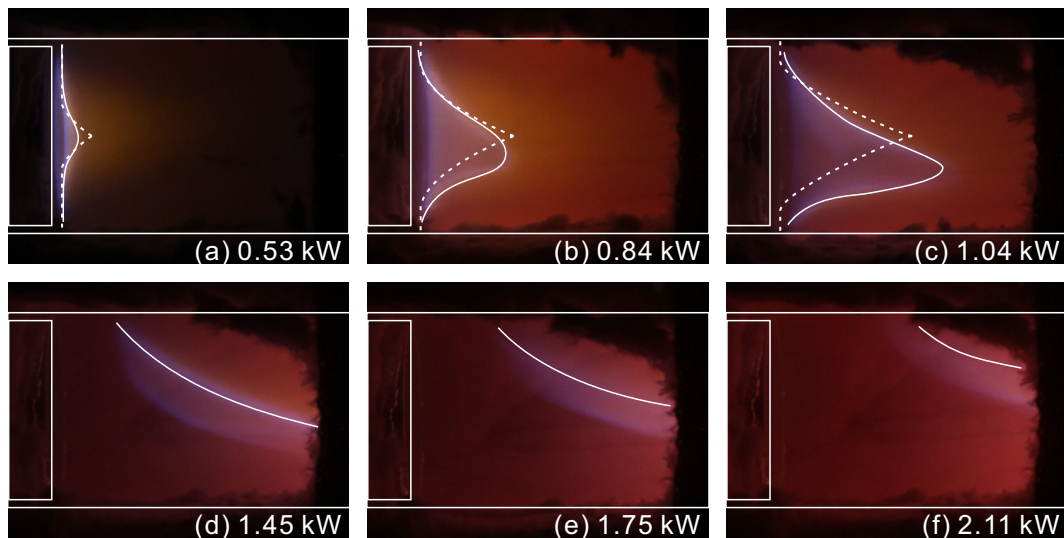


Fig. 5 Direct images of the reaction region (Case NRML, $\phi = 3.5$).

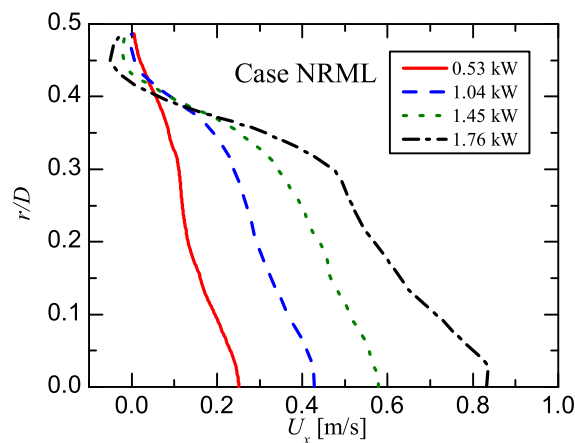


Fig. 6 Velocity distributions in non-combustion field (Case NRML).

となる場合、さらに (d) ~ (f) のようにハニカムから浮き上がり、管中心軸に対して非対称な形状をとる場合の 3 種類に分類できる。この理由は後述する。

一方、火炎形状が平面および円錐形の場合について、同図中に破線にて、燃焼速度（文献⁽¹⁶⁾を基に 15 cm/s と仮定）と PIV 実験にて実測した流速との釣り合いによって算定される火炎形状を示す。ここで、火炎が改質器内で定在化している場合、局所的には混合気流速の火炎面に対する法線方向成分と燃焼速度が釣り合うような傾斜角を持って火炎を形成するとし、各位置での火炎傾斜角を用いて全体の火炎形状を算定した。ただし、主流方向速度が燃焼速度を下回る領域では火炎がハニカム出口に付着すると仮定した。

同図より、火炎形状が軸対象となる条件では、火炎前縁の実測位置と算定された火炎形状が比較的良好に一致していることが分かる。この結果は、部分酸化改質反応の火炎形状が反応領域の速度分布によって支配されており、これは以下での改質器内部の速度分布から火炎形状や性能を予測することが有意義であることを示唆している。

図 6 に各改質実験に対応する流量における、非燃焼場での PIV 実験による管内の x 方向速度分布を示す。図の各速度分布は、ハニカム下流端面から下流への距離 10 mm ~ 20 mm ($x/D = 3.10 \sim 3.38$) における領域の複数の断面での実測結果を加算平均して求めた。得られた分布は、いずれの流量条件においても管中心部において流速のピークを持つ。これは、ハニカム流入部においてバッフル板の影響が残っていることに起因すると考えられる。また、速度分布が肩を持つ形状であることから、バッフル板の噴孔の配置や寸法の影響を受けながらもある程度ハニカムによる平坦化効果を受けた速度分布が実現していると考えられる。

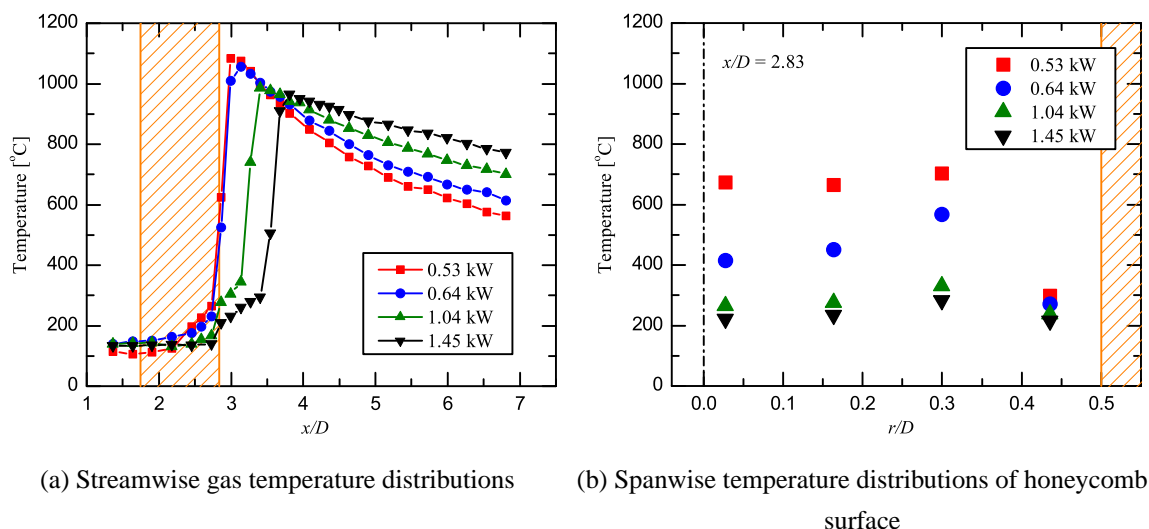


Fig. 7 Temperature distributions in the reactor (Case NRML).

これら火炎の直接写真（図5）および速度分布（図6）の両者を用いて、以下では改質器内部における熱・流動特性を考察する．まず、 $q_{\text{load}} = 0.53 \text{ kW}$ では、管中心軸近傍を除いて火炎がハニカムに付着している．これは、管中心軸近傍よりやや外側の広い領域（管外縁部）において混合気流速が燃焼速度と釣り合い、ハニカム出口近傍で反応が安定化するためである．実際、図6に示す速度分布を見ると、管外縁部の広い領域で主流方向速度が $10 \sim 15 \text{ cm/s}$ 程度の値を示しており、また文献⁽¹⁶⁾によるとメタノールの高当量比条件 ($\phi = 3.0$) における燃焼速度は $10 \sim 15 \text{ cm/s}$ 程度であるため、この広い領域に亘って火炎がハニカムに付着する．

一方、管外縁部においては流速が燃焼速度よりかなり小さいにもかかわらず、火炎がハニカムの内部や上流側へと逆火せずに留まる理由として、火炎の一部が固相に接触することによる固相を通しての熱伝導および固相表面からのふく射放射が反応熱の一部を奪うことで、実際の燃焼速度が低下したため⁽¹⁴⁾と考えられる．さらに出力を低下させると、反応帯が完全にハニカム内部へと侵入し、ハニカム自体の温度が上がって逆火へと至ると考えられる．実際、より低出力条件以下ではハニカム内部に火炎が侵入する現象が見られた．

次に、 $q_{\text{load}} = 0.84 \sim 1.04 \text{ kW}$ では、 0.53 kW の場合と比較して管外縁部における速度勾配が大きくなるが、なお流速が遅い ($10 \sim 15 \text{ cm/s}$ 程度) 領域が管側壁近傍に存在する．この領域が火炎の付着領域として働き、火炎の吹き飛びを防いでいると考えられる．一方で、管側壁近傍以外では主流方向速度が燃焼速度を上回っており、円錐形の火炎が定在化する．

さらに出力を上げた $q_{\text{load}} \geq 1.45 \text{ kW}$ では、管側壁近傍にて逆流が見られる．これは、装置構造の寸法上、ハニカムの外径 34 mm に対して反応管内径が 36 mm であることにより、ハニカム出口にて急拡大流路に類似した流れが実現しているためと考えられる．しかし、この逆流の効果は管外縁部の狭い領域に限定され、火炎をハニカム出口で付着させるのに十分でないと考えられる．そのため、円錐形火炎の下側付着点が浮き上がって図の視野内に存在せず、火炎が管中心軸に対して非対称な形状に引き伸ばされる．また、火炎の上側付着位置については出力の増加に伴って徐々に下流側へ流されている様子が確認できる．すなわち出力を上げてさらに増速されると側壁近傍でより大きな速度勾配が生じて、ハニカム出口では火炎が付着できず、浮き上がりが生じる．一方、反応管は水平方向に設置されており系外への自然対流による放熱の影響が下側ほど強く生じるため、ハニカム下部では上部より火炎が浮き上がりやすく、急峻な速度勾配および熱的影響の両者によって、火炎はまずハニカム下部から浮き上がり、下流へ流される．さらに、熱的影響が比較的小さいハニカム上部でも、大きな速度勾配を伴うハニカム直後では火炎が付着できず、流れが発達し速度勾配がやや緩和した位置において火炎が定在化すると考えられる．これ以上の出力条件では、火炎が定在化できず吹き飛ばす結果となった．

3.3 温度分布 (Case NRML)

図7に、図5および6の各出力条件における (a) 主流方向ガス温度分布と (b) ハニカム固相の半径方向温度分布

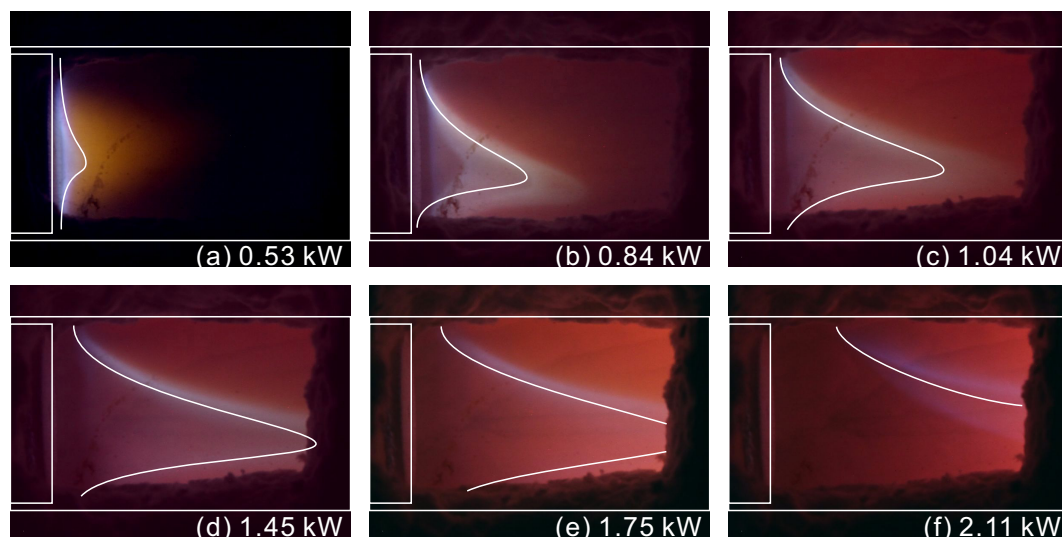


Fig. 8 Direct images of the reaction region (Case RSTR, $\phi = 3.5$).

を示す．まず，主流方向ガス温度分布に関して，最高温度を示す位置が図 5 の火炎挙動とよく対応している．また，ハニカム固相の半径方向温度分布については，火炎の付着位置近傍である $r/D = 0.3$ 付近で温度がいずれの条件においても高くなっている．

低出力条件の $q_{\text{load}} = 0.53 \text{ kW}$ に関しては，火炎の直接写真でも見られた通り，ハニカム出口に火炎が付着した．そのため，図 7(b) のハニカム固相温度も他の条件と比べて非常に高く， $r/D = 0.3 \sim 0.4$ にかけて顕著な温度上昇が見られた．このように低出力条件では，とくにハニカム端面が高温化することで火炎が付着し，非常に安定した火炎が形成する．しかし，花村ら⁽¹¹⁾が示唆するように，多孔体下流端付近で火炎が保持された場合，多孔体の固相表面温度が上昇することに伴い，下流方向へ射出されるふく射熱流束が増加し，火炎の温度低下が引き起こされる．実際，ハニカム固相表面温度は他の高出力条件に比べ非常に高温となっており，ふく射熱流束が増大していると思われる．一方，図 7(a) のハニカム直後での火炎最高温度に関しては，最低出力条件において最高温度を示した．これは，管中心軸上においては火炎がハニカムから下流側に離れた位置に形成するためふく射損失は低減される一方で，管外縁部から管中心に向かう熱流束により混合ガスの予熱が促進され，火炎温度が上昇したと考えられる．しかし，その影響は管中心軸近傍に限定され，管外縁部ではふく射損失が支配的となるため，メタノールの分解が十分に進まず，系全体としてメタノール転換率 α が低下すると考えられる．

次に，出力を増すと火炎は一部を除いてハニカムから離脱する．この場合，ハニカムによる熱的損失は小さく，気相反応として改質反応が十分に進み，比較的高い α が得られる．しかし，さらに出力を増すと ($q_{\text{load}} \geq 1.45 \text{ kW}$) 反応位置が不安定化するため，改質器としては望ましくない．以上の結果より，Case NRML に関しては，比較的狭い出力範囲で円錐形の火炎が形成できることが分かった．そのため，次節ではより高出力条件においても安定した円錐形の火炎が保持できるように，ハニカム上流にリストリクター（図 3 参照）を挿入してハニカム出口における速度分布を管外縁部でより平坦化し，改質性能・反応の安定性に及ぼす影響を検討した．

3.4 リストリクターによる影響 (Case RSTR)

図 8 に Case RSTR における火炎の直接写真を，図 9 に主流方向速度分布をそれぞれ示す．図 9 の主流方向速度分布を見ると，ピーク流速は Case NRML（図 6 参照）と比較すると大きい，管外縁部での速度勾配は非常に小さい．火炎の直接写真を見ると，管中心部で比較的流速が大きい，低出力条件においてもハニカムに付着している領域が狭く，円錐形の火炎を形成しやすいことが分かる．また出力を上げた場合でも，管外縁部では比較的なだらかな速度勾配を持ち流速も小さいため，Case NRML でハニカムから火炎が浮き上がり非対称な形状になる出力条件 ($q_{\text{load}} = 1.45, 1.75$) においても上下非対称ながら円錐形状を保つ．また，最大出力では火炎下部は吹き飛んでしまうが，上部付着位置は Case NRML と比較してハニカムに近い場所に留まっている．ただし，リストリクター挿入時は，火炎が Case NRML と比較して主流方向に長く引き伸ばされる．具体的には円錐形火炎の頂点位

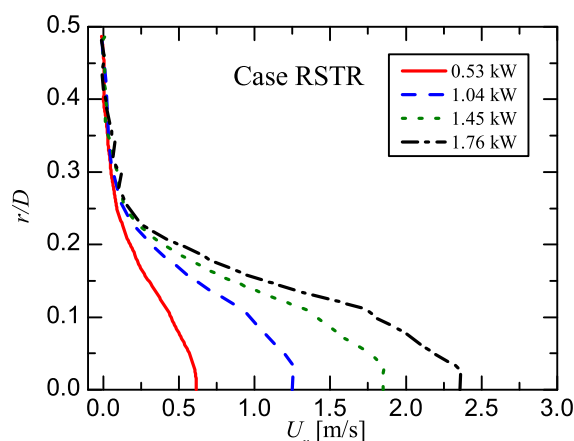


Fig. 9 Velocity distributions in non-combustion field (Case RSTR).

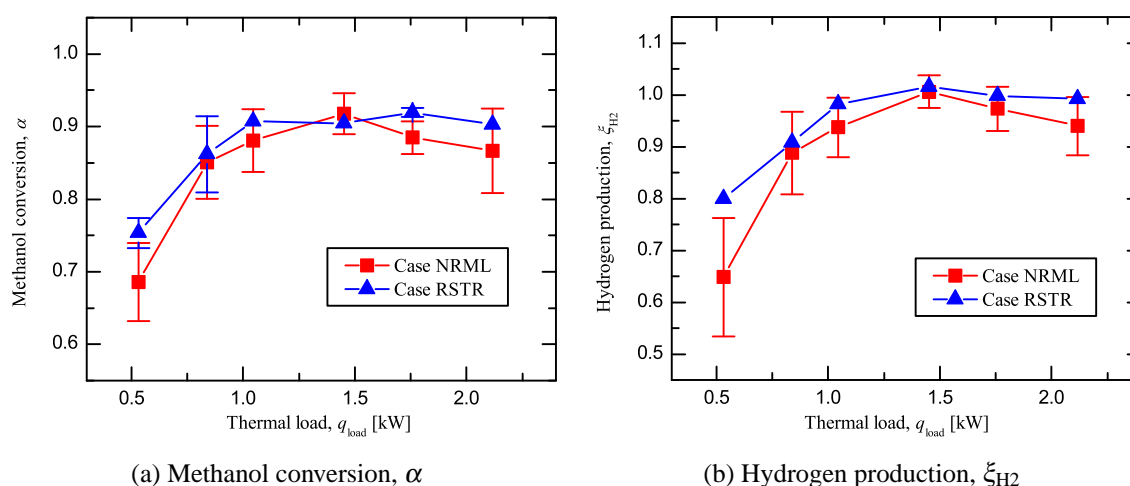


Fig. 10 Evaluation parameters of the reforming reaction (Case NRML and Case RSTR, $\phi = 3.5$).

置のハニカム下流端面からの距離は、Case NRML より約 1.5 倍長くなった。つまり、Case RSTR では、ハニカムへの火炎付着性能は向上するが、火炎長が伸びるため、改質反応が完了するまでに反応管長をある程度長くする必要がある。

改質性能について、メタノール転換率 α および水素生成率 ξ_{H_2} を図 10 に示す。速度分布を変えることで、火炎形状は大きく変化する、その安定性は大きな影響を受ける一方で、 α はほとんど変化せず、Case NRML と同様にほぼ 0.9 である。ただし低出力条件 ($q_{load} = 0.53$ kW) では α が Case NRML と比べて若干増加した。これは、Case RSTR における噴流状の速度分布によって、火炎位置がハニカムから比較的離れた位置となり、前述したとおり Case NRML の際に見られたハニカムに付着した火炎と比べてハニカム固相への熱損失の影響が低減されたためであると考えられる。一方、 H_2 および CO の選択生成率 β および γ については Case NRML の場合とほぼ等しく、速度分布の変化に依らず反応が平衡状態に達していると考えられる。従って、 ξ_{H_2} についても、 α と同様の傾向を示した。以上より、Case RSTR では、Case NRML よりも幅広い出力条件で安定した円錐火炎が得られた一方で、低出力条件でのハニカム固相の影響による α および ξ_{H_2} の劣化は Case NRML よりも若干軽減された。このような管外縁部において速度勾配が小さい速度分布をとることが、改質性能を保持したまま火炎を安定化する上で有効であることが分かった。

4. 結 言

本報では、改質器内部に多孔体としてセラミックハニカムを挿入した場合、改質反応の位置および火炎形状が改質性能に及ぼす影響について検討するため、様々な出力条件について改質実験を行った。その際、改質器内部の可視化、さらに詳細な温度分布測定、PIV 実験、改質ガス分析を行った。以下に得られた結果を列挙する：

- ハニカム下流側に安定化される火炎は、出力条件に応じてハニカムに付着した平面火炎、円錐形火炎、さらに非対称に引き伸ばされた浮き上がり火炎の 3 種類の形状を示す。
- 低出力条件では流速が低下するため火炎がハニカムへ付着し、非常に安定な火炎を形成する。しかしこの条件においては、メタノール転換率 α が劣化する。これは反応熱の一部がハニカム固相の加熱に費やされることが主要因である。
- 円錐形火炎は安定性および改質性能が共に高いが、Case NRML において円錐形火炎が得られる出力条件は比較的狭い範囲である。
- 円錐形の火炎が得られる出力よりも高い出力条件では、火炎が浮き上がり、反応位置が不安定化する。一方で改質性能は横ばいとなり気相反応としての改質反応は変化しない。
- リストリクターを挿入し、管側壁近傍での速度勾配をより平坦化することで火炎の安定性を向上できた。また、低出力条件において若干の α の向上が見られたが、改質性能への影響は限定的である。

謝 辞

本研究は（独）日本学術振興会科学研究費補助金（課題番号：24・2477）による成果である。また、本研究の一部は公益社団法人 谷川熱技術振興基金の支援によるものである。使用したセラミックハニカムは京セラ株式会社より、燃料噴霧インジェクタは株式会社豊田中央研究所、三菱電機株式会社より提供を受けた。ここに謹んで謝意を表する。

文 献

- (1) 頼 泰弘, 巽 和也, 川邊 将史, 中部 主敬, “アルコール系小型燃料改質器の熱再生による反応制御手法”, 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 76, No. 771 (2010), pp. 1917–1923.
- (2) Rai, Y., Kogame, H., Tatsumi, K., and Nakabe, K., “Reaction Characteristics of Methanol Non-Catalytic Partial Oxidation Stabilized by Ceramic Honeycomb”, *Combustion Science and Technology*, Article in Press.
- (3) Weinberg, F.J., “Combustion Temperatures: The Future?”, *Nature*, Vol. 233, No. 5317 (1971), pp. 239–241.
- (4) 越後 亮三, “ガスエンタルピとふく射エネルギー間の効果的変換方法と工業用炉への応用”, 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 48, No. 435 (1982), pp. 2315–2323.
- (5) Howell, J.R., Hall, M.J., and Ellzey, J.L., “Combustion of Hydrocarbon Fuels within Porous Inert Media”, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 22 (1996), pp. 121–145.
- (6) Kamal, M.M. and Mohamad, A.A., “Combustion in Porous Media”, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy*, Vol. 220, No. 5 (2006), pp. 487–508.
- (7) Mujeebu, M.A., Abdullah, M.Z., Bakar, M.Z.A., Mohamad, A.A., and Abdullah, M.K., “A Review of Investigations on Liquid Fuel Combustion in Porous Inert Media”, *Progress in Energy and Combustion Science*, Vol. 35 (2009), pp. 216–230.
- (8) Sathe, S.B., Kulkarni, M.R., Peck, R.E. and Tong, T.W., “An Experimental and Theoretical Study of Porous Radiant Burner Performance”, *Proceedings of Twenty-Third Symposium (International) on Combustion*, (1990), pp. 1011–1018.
- (9) Bouma, P.H. and de Goey, L.P.H., “Premixed Combustion on Ceramic Foam Burners”, *Combustion and Flame*, Vol. 119 (1999), pp. 133–143.
- (10) 吉澤 善男, 佐々木 潔, 越後 亮三, “ふく射伝熱に支配される火炎の構造の研究”, 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 52, No. 482 (1986), pp. 3587–3593.

- (11) 花村 克悟, 越後 亮三, 吉澤 善男, “ふく射伝熱に支配される火炎の構造と非定常伝ばに関する研究”, 日本機械学会論文集 B 編, Vol. 57, No. 533 (1991), pp. 315–321.
- (12) Min, D.K. and Shin, H.D., “Laminar Premixed Flame Stabilized Inside a Honeycomb Ceramic”, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 34, No. 2 (1991), pp. 341–356.
- (13) Al-Hamamre, Z., Vob, S., and Trimis, D., “Hydrogen Production by Thermal Partial Oxidation of Hydrocarbon Fuels in Porous Media Based Reformer”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 34 (2009), pp. 827–832.
- (14) 板谷 義紀, 三好 一仁, 前田 周, 架谷 昌信, “メタン–空気予混合気の多孔質セラミックス上での表面燃焼”, 化学工学論文集, Vol. 16, No. 1 (1990), pp. 56–63.
- (15) Pedersen-Mjaanes, H., Chan, L., and Mastorakos, E., “Hydrogen Production from Rich Combustion in Porous Media”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 30 (2005), pp. 579–592.
- (16) Egolfopoulos, F.N., Du, D.X., and Law, C.K., “A Comprehensive Study of Methanol Kinetics in Freely-Propagating and Burner-Stabilized Flames, Flow and Static Reactors, and Shock Tubes”, *Combustion Science and Technology*, Vol. 83 (1992), pp. 33–75.